

贵州织金磷-稀土矿床磷块岩的矿物组成及 胶磷矿中杂质元素成因

李紫苇, 谢玉玲, 秦绪岩, 代作文, 曲云伟, 尉玉蓉

(北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083)

摘要: 海相沉积磷块岩中常伴生较高含量的稀土元素, 其中的重稀土元素含量占稀土总量的 30% 以上, 有望成为未来重稀土元素的重要来源。我国磷块岩资源丰富, 主要产于扬子克拉通西南缘的云南、贵州、四川等地。贵州织金磷矿床稀土元素含量高、规模大, 其中的稀土资源达大型矿床规模, 具有重要的资源意义, 但对磷块岩的矿物组成及造成胶磷矿中复杂化学组成的原因仍缺乏系统的研究。本文在对贵州织金磷-稀土矿床磷块岩样品详细的岩矿相观察基础上, 通过 SEM/EDS、XRD、FIB-TEM、LA-ICP-MS 分析, 查明了磷块岩的矿物组成和胶磷矿的内部结构及其中多种杂质元素的成因。研究表明, 颗粒结构是磷块岩最主要的结构类型, 由磷质颗粒和碳酸盐胶结物组成。磷质颗粒的矿物组成复杂, 主要为氟磷灰石和白云石, 另含有少量石英、白云母、黄铁矿(有些氧化后成为褐铁矿)、固体沥青、重晶石, 胶结物的矿物组成主要为白云石, 并含少量石英、黄铁矿、重晶石和微量的锆石、金红石、铀钙石(可能为其他铀矿物氧化而成)。FIB-TEM 结果表明, 磷质颗粒外层的隐晶质部分(胶磷矿)由纳米级矿物集合体组成, 主要为氟磷灰石, 并含少量白云石、黄铁矿和有机质, 其矿物组成与磷质颗粒的矿物组成相似。胶磷矿中纳米级氟磷灰石、白云石、黄铁矿和有机质的发现为解释胶磷矿中杂质元素的来源提供了依据。固体沥青和铀钙石的发现及有机质中的高的稀土元素含量也为解释磷块岩中 U 和稀土元素的赋存状态提供了新的证据。

关键词: 织金磷-稀土矿床; 磷块岩; 胶磷矿; 矿物组成; 纳米矿物集合体

中图分类号: P578.92²

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)05-1139-18

Mineral composition of phosphorites and the origin of impurity elements in collophanite in the Zhijin REEs-rich phosphorite deposit, Guizhou Province

LI Zi-wei, XIE Yu-ling, QIN Xu-yan, DAI Zuo-wen, QU Yun-wei and WEI Yu-rong

(Civil and Resource Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Marine sedimentary phosphorites usually contain high rare earth elements (REEs) content, especially the heavy REEs (HREEs), which account for over 30% of the total REEs. The phosphorites may become another important source for HREEs in the future. Phosphorite deposits are widely distributed in China and most of them are found in Yunnan, Guizhou, Sichuan Provinces, etc. High REEs abundances are confirmed in the Zhijin phosphorite deposit in Guizhou Province and with total REEs resource over 3 Mt. The collophanite and apatite are the main host phase for both REEs and P, and the collophanite has complex chemical composition. There are still controversies for the mineral and chemical composition of collophanite. Based on detailed petrological, mineralogical, SEM/EDS, XRD, FIB-TEM and LA-ICP-MS results of phosphorites in Zhijin deposit, this paper discusses the mineral

收稿日期: 2024-06-16; 接受日期: 2024-08-24; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC2901703)

作者简介: 李紫苇(1998-), 女, 地质学专业硕士研究生, E-mail: yhouyouyou@163.com; 通讯作者: 谢玉玲(1963-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事矿床学和矿床地球化学方面的研究, E-mail: yulingxie@ces.ustb.edu.cn.

composition of phosphorites and the origin of the complex chemical composition of collophanite. The results show that the most phosphorites in the deposit show the pelletal texture, which is composed of phosphorous pellets and carbonate cement. The mineral composition of the phosphorous pellet is very complex, including mainly fluorapatite and dolomite, and with minor quartz, dolomite, pyrite (some oxidized into limonite), muscovite, solid bitumen and barite. The mineral composition of the cement is mainly dolomite, with minor quartz, pyrite, barite, and trace amounts of zircon, rutile, and liebigite (possibly formed by oxidation of other uranium minerals). The FIB-TEM results show that the cryptocrystalline part of the outer layer of phosphorus pellet is composed of nanoscale mineral aggregates including mainly nanoscale fluorapatite, and small amount of nanoscale dolomite, pyrite and organic matter. The mineral composition of collophanite is similar to that of phosphorus pellet. The discovery of nanoscale fluorapatite, dolomite, pyrite, and organic matter in phosphorite provides reliable evidence for explaining the chemical complexity of collophanite. The discovery of solid bitumen and liebigite in phosphorites, as well as high REEs content in organic matter, also provides new evidence for an alternative occurrence of U and REEs in phosphorites.

Key words: Zhijin REEs-rich phosphorite deposit; phosphorite; collophanite; mineral composition; nano scale mineral aggregate

Fund support: National Key Research and Development Program of China (2021YFC2901703)

稀土元素(REEs)在高科技、航空航天、绿色能源等领域具有日益广泛的用途,在国际资源战略中占有重要地位。中国是世界最大的稀土资源国,但主要以轻稀土元素(LREEs)为主,重稀土元素(HREEs)资源主要来自产于我国华南的风化壳离子吸附型稀土矿床(翟明国等, 2019),但其资源量仅占中国稀土资源总量的 1.2%(Xie *et al.*, 2019)。近年研究发现,海相沉积磷块岩中常伴生较高的稀土元素,特别是重稀土元素,具有重要的资源意义(Emsbo *et al.*, 2015)。中国的磷块岩资源丰富,其中贵州织金磷块岩矿床中稀土元素含量高,已探明的稀土元素资源量达大型矿床规模,其中 Y_2O_3 达 30%以上,具有重要的潜在价值(胡瑞忠等, 2020)。磷块岩中伴生的重稀土元素有望成为继风化壳离子吸附型稀土矿之外的又一重要的重稀土元素后备资源。

胶磷矿(collophane 或 collphanite)为一种以氟磷灰石为主要组成的细晶-隐晶质的矿物集合体,是磷块岩中最主要的含磷相,也是稀土元素的主要载体(邢介奇等, 2022)。由于胶磷矿中的矿物结晶极其细小,多为纳米级矿物(邢介奇等, 2022),因此,无论是 EPMA(电子探针)还是 LA-ICP-MS(激光剥蚀电感耦合等离子质谱),其结果均是代表了矿物集合体的成分。受分析条件和研究水平的限制,早期的研究者曾将胶磷矿作为一种成分复杂的磷灰石矿物,并将其定义为碳酸磷灰石矿物(francolite, Matthews and Nathan, 1977; McClellan, 1980; Jarvis *et*

al., 1994),并给出了多种不同的复杂化学式,如 $Ca_{5-0.5x}[(PO_4)_{3-x}(CO_3)_x](F,OH)$ (Matthews and Nathan, 1977)、 $Ca_{10-a-b-0.5x}[Na_aMg_b(PO_4)_{6-x}(CO_3)_{x-y-z}](CO_3 \cdot F)_y(SO_4)_zF_2$ (Jarvis *et al.*, 1994)。近年来的研究表明,磷块岩中的“隐晶质-非晶质”含磷相并非矿物,而是一种矿物集合体。胶磷矿的主要成分为氟磷灰石,并常含少量的 Si、Al、Mg、C、S、Fe 等元素,对其复杂成分的解释不尽相同,但一般认为与磷灰石中元素的类质同象替换有关(McClellan, 1980; Jarvis *et al.*, 1994)。本次通过贵州织金磷块岩矿床磷矿石及其富磷围岩的显微岩矿相学、SEM/EDS(扫描电镜/X射线能谱)分析、磷块岩主要组成矿物的 EPMA 和 LA-ICP-MS 分析、胶磷矿的 FIB-TEM(聚焦离子束-透射电镜)分析等,对磷块岩的矿物组成及其中胶磷矿的内部结构和化学组成进行了系统的研究。结果表明,磷块岩中的矿物组成复杂,主要组成矿物为氟磷灰石、白云石和石英,另外还含有少量黄铁矿(有些已风化为褐铁矿)、方解石、白云母、有机质(固体沥青)、金红石、萤石、重晶石,并偶见锆石、方铅矿、铀钙矿等。胶磷矿主要由纳米级的氟磷灰石组成,并含有少量纳米级白云石、黄铁矿和有机质,其矿物组成与磷质颗粒的矿物组成相似。胶磷矿中的杂质元素 Si、Al、Mg、C、S、Fe 主要来自于其中纳米矿物的贡献,包括石英、白云母、白云石、黄铁矿、重晶石等,而 N 主要与其中的有机质有关。除以类质同象的形式赋存于氟磷灰石的稀土元素外,有机质可能也是稀土元素赋存的形式之

一。磷块岩的 U 和 Th 含量也较高,部分可能以类质同象的形式存在于磷灰石、白云石中,也有部分以独立矿物形式存在,本次发现的铀钙石可能是原生铀矿物经后期风化形成的。

1 矿床地质概况

贵州织金磷-稀土矿床位于贵州省毕节市织金县城东 14 km 处,大地构造位置处于扬子克拉通的西南缘(图 1a)。矿区目前已探明磷矿石储量 13.48 亿 t, P_2O_5 平均品位约为 17%(贵州省地质矿产勘查开发局 104 地质大队, 2015)。另外,织金矿床的磷块岩中稀土元素含量高,已探明稀土资源量(REO) 350 万 t,平均品位 0.103 6%,其中 Y_2O_3 约 124 万 t,平均品位 0.037 1%,已达到大型稀土矿床规模(贵州省地质矿产勘查开发局 104 地质大队, 2015)。

区内出露地层有震旦系、寒武系、石炭系、二叠系和三叠系(图 1b)。上震旦统灯影组是矿区出露的最老地层,岩性为白云岩和硅质白云岩。寒武系自下而上包括戈仲伍组、牛蹄塘组和明心寺组。戈仲伍组岩性为磷块岩、白云质磷块岩及少量白云岩,磷和稀土矿体均主要产于该地层中。牛蹄塘组主要岩性为碳质页岩夹钙质页岩,底部含少量硅质磷块岩。明心寺组主要为粉砂岩。灯影组与戈仲伍组在区域内表现为整合或平行不整合接触,戈仲伍组与牛蹄塘组之间呈平行不整合接触关系。区内的石炭系-三叠系不整合于震旦系和寒武系地层之上,出露有下石炭统九架炉组、大辅组,中二叠统梁山组、栖霞组、茅口组,上二叠统峨眉山玄武岩组、龙潭组和下三叠统的夜郎组、嘉陵江组(贵州省地质矿产勘查开发局 104 地质大队, 2015)。

矿区内断裂和褶皱发育,特别是断裂构造,主体呈 NE 向,少数为 NW 和 NWW 向。矿区内的褶皱主要有轴向 NE 的张维背斜和果化背斜,矿体主要产于果化背斜的北西翼近轴部。

织金矿区的矿体呈层状、似层状和透镜状产于早寒武世戈仲伍组,其下盘围岩为灯影组白云岩,上盘围岩为牛蹄塘组碳质页岩夹钙质页岩。矿体分为上下两层,分别产于戈仲伍组上部和下部,含磷块层总体走向北东,倾向北西($280^\circ \sim 340^\circ$),倾角在 $10^\circ \sim 30^\circ$ 之间(聂登攀, 2018)。矿床自北东向南西划分为大夏、果化、戈仲伍、高山 4 个矿段(图 1b)

(陈川等, 2014; 毛铁等, 2015)。

矿区的矿石类型主要为块状矿石(图 2a)、条带状矿石(图 2b),少数磷质含量较低时磷质颗粒在白云岩中均匀分布构成浸染状构造,但因为磷质含量低,一般为低品位矿石或含磷白云质围岩。块状矿石主要呈灰黑-黑色,磷质含量高(图 2a),条带状矿石由磷质和白云质含量不同的深浅条带构成(图 2b),层厚不一,有时呈不连续的透镜状。条带状磷块石中局部磷质条带较宽时,在手标本尺度上也呈块状构造。

2 样品和测试方法

本次研究样品采自贵州省毕节市织金县新华磷矿戈仲伍矿段的磷块岩及其围岩。岩矿相鉴定和 SEM/EDS 分析在北京科技大学岩石矿物实验室进行,所用仪器型号分别为 Olympus-BX53 型偏反光两用显微镜和配有 X 射线能谱的 Phenom-XL 型台式电子显微镜。X 射线粉晶衍射(XRD)实验在北京科技大学新金属材料国家重点实验室完成,所用仪器型号为石墨单色器-维探测器和日本 SmartLab X 射线衍射仪,处理软件为 JADE 6。聚焦离子束-透射电镜实验(FIB-TEM)中 FIB 切片在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,透射电镜分析在中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室完成。透射电镜型号为场发射高分辨率透射电子显微镜 FEI Talos F200S,测试电压为 200 keV。EPMA 分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,所用仪器型号为 JXA-8100 电子探针分析仪,所用的标样和测试标准按 GB/T 15074-2008《电子探针定量分析方法通则》执行。

胶磷矿、磷灰石和白云石的原位 LA-ICP-MS 原位分析在中国地质科学院地质研究所 MC-ICP-MS 实验室进行,所用仪器为 GeoLasPro 193nm 准分子型全自动激光剥蚀进样系统和耶拿 PQ-MS 电感耦合等离子体质谱仪。石英的原位 LA-ICP-MS 分析在中国科学院地质与地球物理研究所流体包裹体实验室进行,所用仪器为 Coherent GeoLas HD 193nm 准分子激光剥蚀系统和 Agilent 7900 型等离子体质谱仪。LA-ICP-MS 结果的处理以 NIST610 为内标,外标为 EPMA 获得的 Ca(磷灰石和胶磷矿)和 Si(石英)含量。

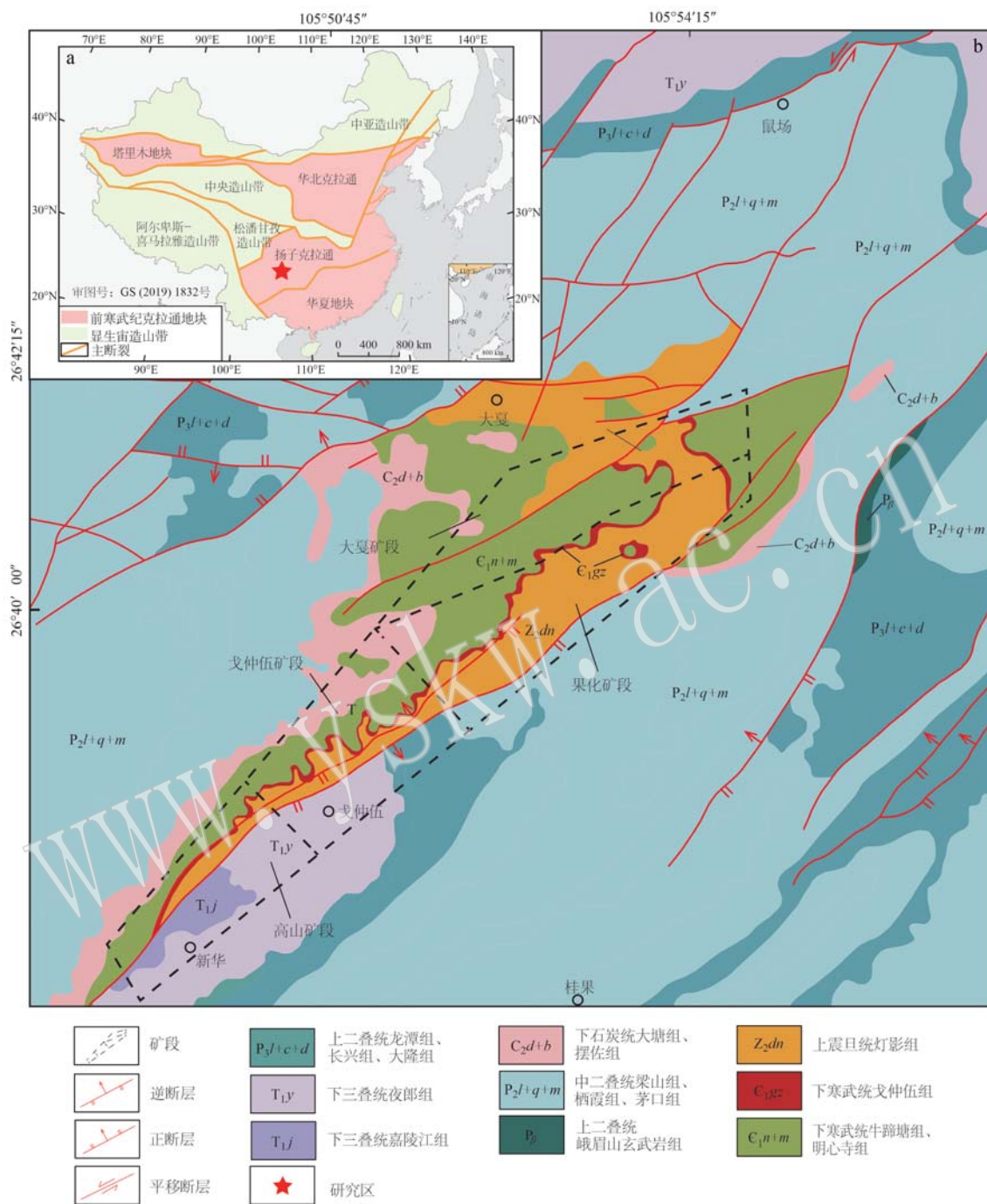


图 1 贵州织金磷-稀土矿床大地构造位置图(a, 据 Zhao *et al.*, 2001)和地质简图(b, 据陈川等, 2014; 毛铁等, 2015)
 Fig. 1 Tectonic location map (a, after Zhao *et al.*, 2001) and geological sketch map (b, after Chen Chuan *et al.*, 2014; Mao Tie *et al.*, 2015) of the Zhijin REEs-rich phosphorite deposit in Guizhou Province, China

3 结果

3.1 岩矿相分析结果

野外和岩矿相结果表明,矿区的磷矿石和含磷

碳酸盐围岩中普遍发育粒屑结构,表现为磷质颗粒被白云质胶结。岩矿相观察表明,磷块岩中磷质颗粒类型多样,可见拉长状、球状-椭球状、长柱状、月牙状、骨针状、不规则状(图 3a)等,有些柱状磷质颗粒显示了典型的磷灰石晶体形态特征(图 3b)。同

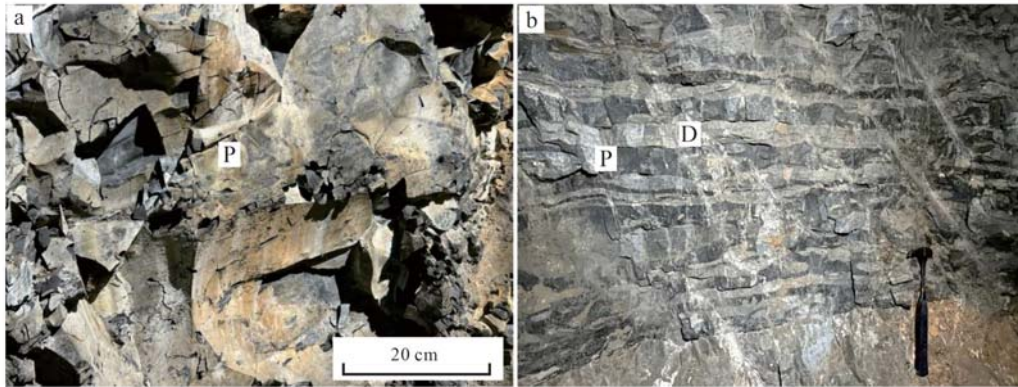


图 2 不同类型磷块岩的野外露头照片

Fig. 2 Photographs of field outcrops of different types of phosphorites

a—块状构造磷块岩; b—条带状构造磷块岩; P—磷块岩; D—白云质层
 a—massive structure of phosphorite; b—banded structure of phosphorite; P—phosphorite; D—dolomitic layer

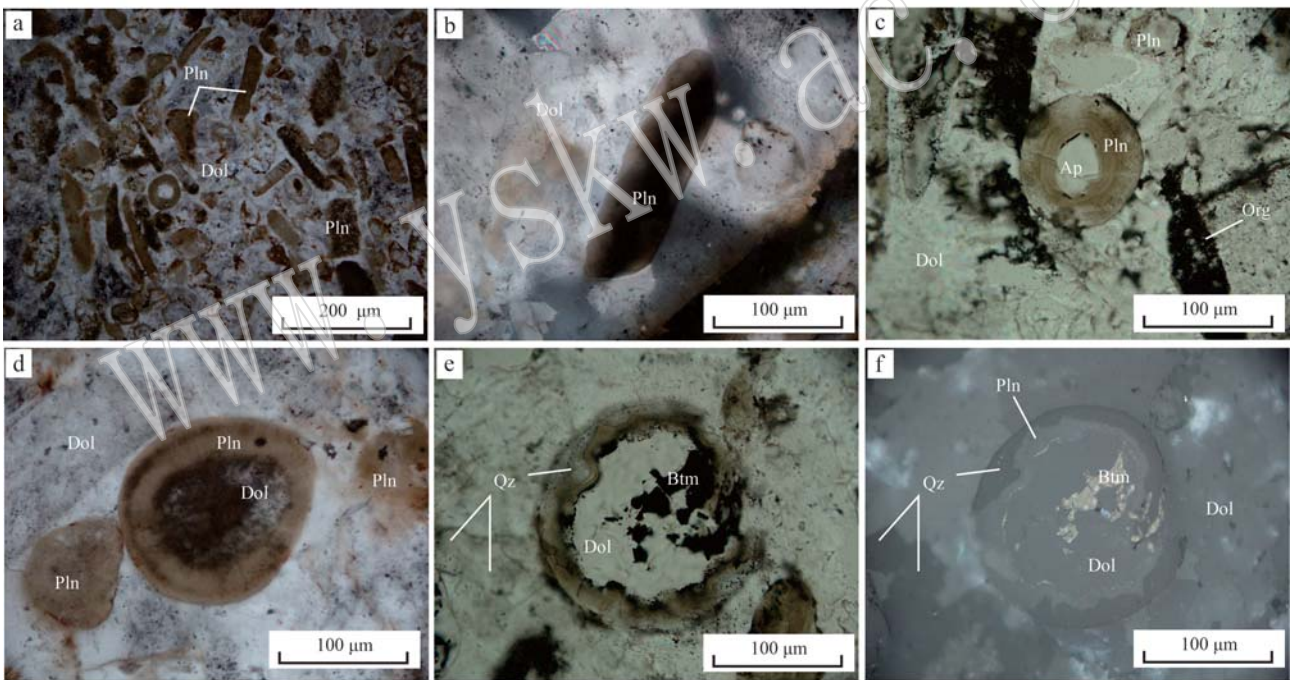


图 3 粒屑结构磷块岩及不同类型磷质颗粒的显微镜下照片(f为反射光,其余为透射光单偏光)

Fig. 3 Micrograph of different types of phosphorus grains and pelletal phosphorites (all photographs are under plane-polarized light except Fig. f is under reflected light)

a—粒屑结构磷块岩中不同类型的磷质颗粒; b—磷灰石晶体形态的磷质颗粒; c—具同心环状内部结构的磷质颗粒; d—外环具放射状的磷质颗粒; e、f—磷质颗粒中部的有机质; Pln—胶磷矿; Qz—石英; Ap—磷灰石; Dol—白云石; Btm—固体沥青; Org—有机质
 a—different types of phosphorus grains in phosphorite; b—phosphorus grain with apatite crystals shape; c—phosphorus grain with concentric rings; d—phosphorus grain with radial rings; e, f—solid bitumen in the middle of the phosphorus grain; Pln—collophanite; Qz—quartz; Ap—apatite; Dol—dolomite; Btm—bitumen; Org—organic matter

心环状(图 3c)、放射状(图 3d)是磷质颗粒常具有的内部结构类型。大多球状、椭球状显示出同心环状或放射状的内部结构特征,其外层常显示光学均质

性,而向内由显微品质-晶质的磷灰石和白云石等组成。磷质颗粒中还常发育有石英、黄铁矿和沥青(图 3e、3f)。

3.2 XRD 和 SEM/EDS 分析结果

选择2个典型的白云质磷块岩和1个含磷白云岩样品进行了XRD实验,实验结果显示,3件样品的主要组成矿物均为氟磷灰石、白云石和石英(图4),但含量明显不同,3件样品的白云石含量为60.4%~79.1%,氟磷灰石含量为13.1%~36.3%,石英3.2%~18.2%。

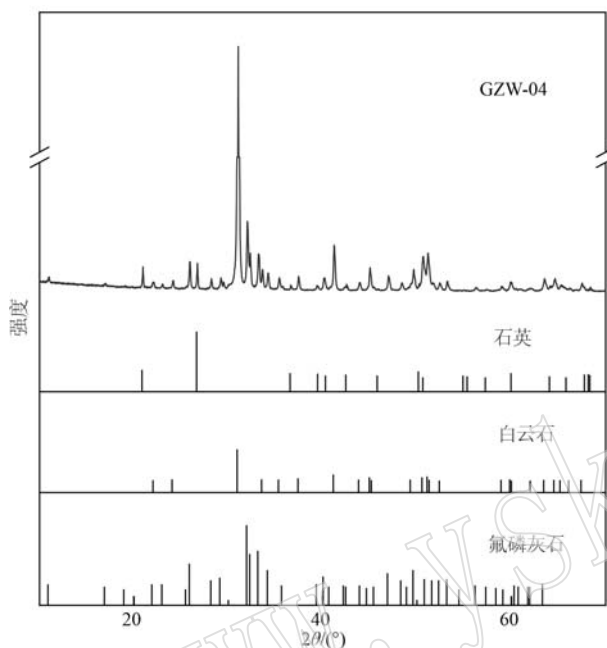


图4 织金磷矿白云质磷块岩的X射线粉晶衍射谱图

Fig. 4 XRD spectrum of dolomitic phosphorite in the Zhijin phosphorite deposit

对磷质颗粒及胶结物的SEM/EDS分析结果显示,氟磷灰石是磷质颗粒的主要组成矿物(图5a、5b),其次是白云石(图5c),另外还发现有少量的石英(图5a)、含镁的白云母(图5c、5d)、黄铁矿、重晶石(图5e)、金红石和有机质(图5f),表明这些磷质颗粒的成分非常复杂。碳酸盐胶结物中除白云石外还发现有方解石、石英、锆石(图6a)、萤石(图6b)、方铅矿、黄铁矿(图6c)、铀钙石(图6d)、金红石和有机质。萤石主要呈显微-超显微包裹物产于白云石中(图6b),铀钙石产在白云质胶结物中,与有机质紧密共生(图6d)。另外,无论是磷质颗粒中的,还是胶结物中,石英和白云石中常可见呈超显微包裹的氟磷灰石(图7a、7b)。

3.3 胶磷矿的FIB-TEM分析结果

为进一步查明磷质颗粒中胶磷矿的内部结构和物质组成,对其进行了FIB-TEM分析。结果发现,胶

磷矿在TEM镜下呈现出氟磷灰石的纳米级颗粒的集合体,磷灰石呈纳米镶嵌结构(图8a),磷灰石粒间分布有富C、N的物相,应为有机质,另外还发现有黄铁矿(部分氧化为褐铁矿)和白云石。高分辨透射电镜可以看出氟磷灰石中的晶格条纹(图8b),表明其为纳米尺度的晶质磷灰石。

3.4 胶磷矿、晶质磷灰石和白云石的EPMA分析结果

主要对镜下和电镜下的观察到的相对颗粒较大的磷灰石和成分相对均一的胶磷矿进行了EPMA分析,结果列于表1。从表1中可以看出,胶磷矿与磷灰石的主要元素组成差别不大,但胶磷矿中杂质元素含量相对更高。胶磷矿中含 P_2O_5 40.17%~41.11%(质量分数,下同),CaO 54.94%~55.63%,F 3.49%~3.74%。此外,EPMA还检测出有Cl和 SO_3 ,部分还检出有 SiO_2 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 K_2O 、 Al_2O_3 、MnO和FeO。磷灰石含 P_2O_5 略高于胶磷矿,为41.82%~42.18%,含CaO 55.02%~55.78%,F 3.61%~3.71%,未检出Cl和 SO_3 ,但部分检出 K_2O 、 Al_2O_3 ,其中1个样品可测出0.18%的 Y_2O_3 。白云石主要由CaO、MgO和 CO_2 组成,另还含少量的MnO、FeO和 Al_2O_3 ,部分可检出 SiO_2 、 TiO_2 、 P_2O_5 、 K_2O 和 Na_2O 。

3.5 磷块岩中主要组成矿物的LA-ICP-MS分析结果

分别对磷块岩中的胶磷矿、磷灰石、白云石和石英进行了原位LA-ICP-MS分析,并分别以EPMA结果中的Ca和Si含量为内标进行标定,结果列于表2~表5。

可以看出,胶磷矿和氟磷灰石的稀土元素含量(镧系元素+钇, ΣREY)分别介于 $1.314.3 \times 10^{-6}$ ~ $1.692.1 \times 10^{-6}$ 和 599.4×10^{-6} ~ $2.375.8 \times 10^{-6}$,明显高于白云石(13.6×10^{-6} ~ 90.2×10^{-6})和石英($<0.6 \times 10^{-6}$ ~ 5.7×10^{-6}),因此。磷块岩中稀土元素主要赋存于胶磷矿和磷灰石中。胶磷矿和磷灰石中的中重稀土元素(含Y)占稀土元素总量的44%~62%,而白云石稀土元素总量低,但中重稀土元素含量略高于胶磷矿和磷灰石,为45%~68%。石英中稀土元素含量很低,有些低于甚至检出限。另外,由于磷块岩中石英含量并不高,因此,石英中的稀土元素对磷块岩稀土元素总量的贡献不大。

在澳大利亚页岩(PAAS)标准化稀土元素配分曲线中,胶磷矿和磷灰石显示了相似的稀土元素配分特征,均为中稀土元素和Y相对富集,并具有Ce

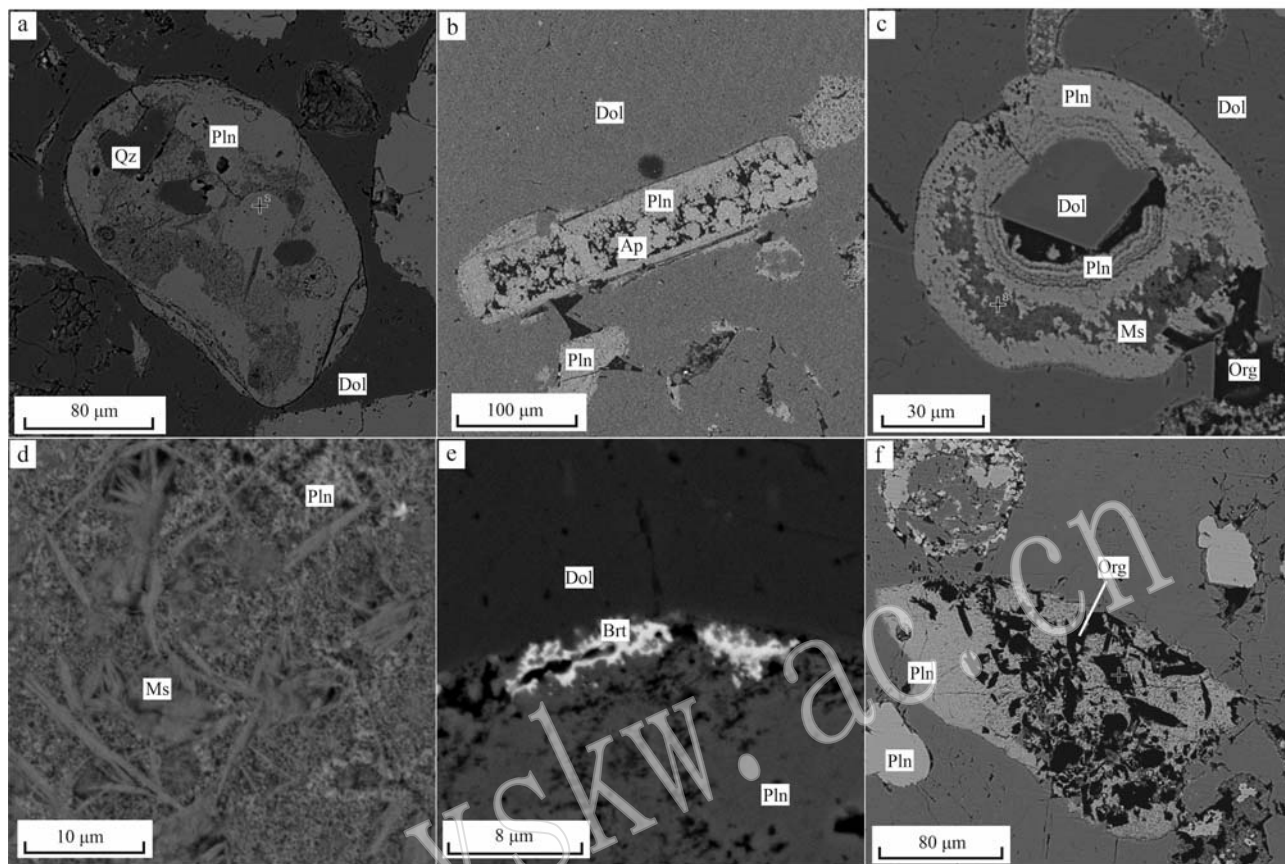


图5 磷块岩磷质颗粒中组成矿物的背散射电子(BSE)图像

Fig. 5 BSE (backscattered electron) images of minerals in phosphorus grains of phosphorites

a—椭圆状磷质颗粒中的自形石英; b—柱状磷质颗粒中外层的胶磷矿及内部的磷灰石晶体; c—具同心环状磷质颗粒中的晶洞及白云石; d—磷质颗粒中富云母部位的局部放大; e—磷质颗粒边部的重晶石; f—富含有机质的磷质颗粒; Qz—石英; Pln—胶磷矿; Ap—磷灰石; Dol—白云石; Ms—白云母; Brt—重晶石; Org—有机质

a—an elliptical phosphorus grain with euhedral quartz; b—a columnar phosphorus grain with crypto-crystalline collophanite in the outer zone and crystalline apatite in the inner zone; c—druse and dolomite crystal in center of a phosphorus grain; d—partial enlarged image of the mica-rich part in a phosphorus grain; e—barite in the rime of a phosphorus grain; f—an organic matter-rich phosphorus grain; Qz—quartz; Pln—collophanite; Ap—apatite; Dol—dolomite; Ms—muscovite; Brt—barite; Org—organic matter

的负异常(图 9a、9b),而白云石(图 9c)和石英(图 9d)的稀土元素配分曲线与磷灰石和胶磷矿的明显不同。白云石稀土元素总体相对于 PAAS 是亏损的,配分曲线总体呈左倾的重稀土元素富集型,并具有明显的负 Ce 异常。从微量元素组成(表 2)看,胶磷矿中含有更高的 Ti、Sr、Ba、U 等,特别是 U。白云石中稀土元素含量不高,但与 P 显示了一定的正相关(图 10a)。另外,无论是胶磷矿、磷灰石还是白云石,其中的 K 与 Al 均呈现一定的线性正相关(图 10b),表明其中的 K 和 Al 可能来自云母类矿物的贡献。胶磷矿中 Na 的含量高于磷灰石,但二者的稀土元素含量均与 Na 没有明显的相关性(图 10c)。白云石的 Na 含量与磷灰石相差不大,但与稀土元素含

量具有一定的正相关性(图 10b),胶磷矿和磷灰石中的 U+Th 含量明显高于白云石,且显示了与稀土元素的正相关性(图 10d)。

4 讨论

4.1 胶磷矿的物质组成及其中杂质的来源

磷块岩中的 P 除少数以晶质的氟磷灰石形式存在外,大多以非晶质-微晶的含磷相形式存在。对这些非晶质-微晶的含磷相曾有多种不同的称谓,包括碳酸氟磷灰石(carbonate fluorapatite、francolite, McClellan, 1980),但目前大多学者认为其并非矿物,而是一种非晶质-微晶质的矿物集合体,可以叫

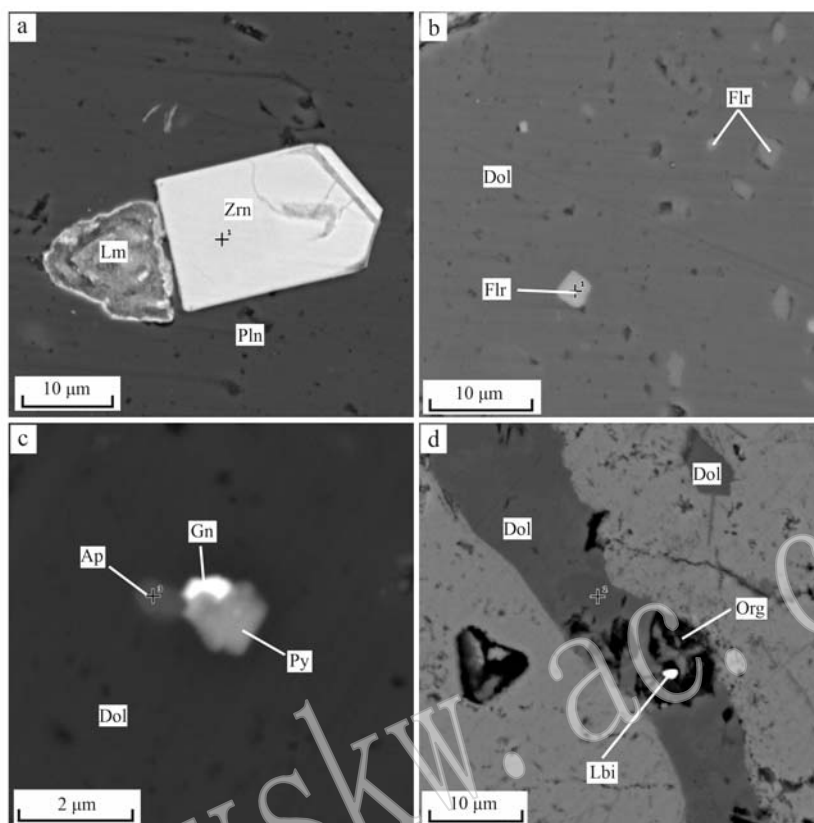


图6 磷块岩白云质胶结物中组成矿物的BSE图像

Fig. 6 BSE images of constituent minerals in the dolomitic cement in phosphorites

a—白云石中的锆石和褐铁矿；b—白云石中显微包裹的萤石；c—白云石中的黄铁矿、方铅矿和磷灰石；d—白云石中的钙铀矿和有机质；Pln—胶磷矿；Zrn—锆石；Ap—磷灰石；Dol—白云石；Flr—萤石；Org—有机质；Gn—方铅矿；Py—黄铁矿；Lm—褐铁矿；Lbi—铀钙石
a—zircon and limonite in dolomite；b—microencapsulated fluorite in dolomite；c—pyrite, galena, and apatite in dolomite；d—liebigite and organic matter in dolomite；Pln—collophanite；Zrn—zircon；Ap—apatite；Dol—dolomite；Flr—fluorite；Org—organic matter；Gn—galena；Py—pyrite；Lm—limonite；Lbi—liebigite

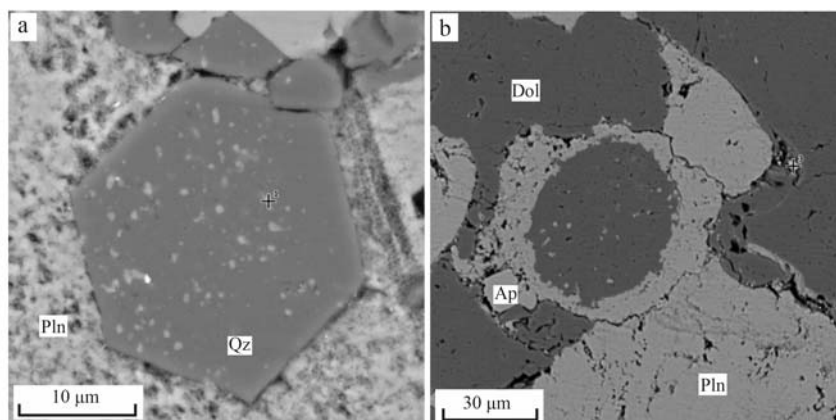


图7 含超显微包裹磷灰石的石英(a)和白云石(b)的BSE图像

Fig. 7 BSE images of quartz (a) and dolomite (b) with microscale apatite inclusions

Pln—胶磷矿；Ap—磷灰石；Dol—白云石；Qz—石英
Pln—collophanite；Ap—apatite；Dol—dolomite；Qz—quartz

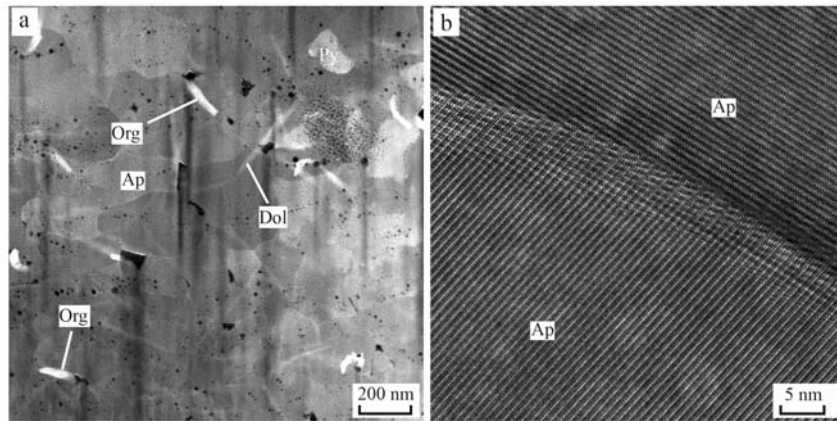


图 8 胶磷矿的 TEM 电子图像

Fig. 8 TEM images of collophanite

a—胶磷矿的透射电镜图像,可见镶嵌结构的磷灰石及其间的白云石和有机质; b—高分辨透射电镜图像,显示了磷灰石的晶格条纹;
Ap—磷灰石; Dol—白云石; Org—有机质; Py—黄铁矿
a—TEM image of collophanite, showing the mosaic texture of apatite and its interstitial dolomite and organic matter; b—HRTEM image showing the lattice fringe of apatite; Ap—apatite; Dol—dolomite; Org—organic matter; Py—pyrite

表 1 织金磷块岩中胶磷矿、磷灰石和白云石的 EPMA 测试结果

$w_B/\%$

Table 1 EPMA test results of collophanite, apatite and dolomite in the phosphorites from Zhijin phosphorite deposit

矿物	样品号	SiO ₂	TiO ₂	P ₂ O ₅	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Cl	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	F	SO ₃	BaO	CO ₂	总量
胶磷矿	GZW-06	/	/	41.02	/	0.02	/	55.63	0.04	/	0.06	0.03	/	-	-	3.74	0.19	-	-	99.16
	GZW-06	/	0.02	41.11	/	0.07	/	55.17	0.04	0.06	0.04	/	0.02	-	-	3.71	/	-	-	98.68
	GZW-06	/	0.04	40.17	/	/	/	55.33	0.04	0.04	0.05	/	/	-	-	3.49	0.20	-	-	97.89
	GZW-04	/	0.02	40.83	/	/	/	55.11	0.04	/	/	/	/	-	-	3.69	0.21	-	-	98.35
	GZW-04	/	/	40.35	/	/	/	54.94	0.11	0.06	0.02	/	0.03	-	-	3.65	0.20	-	-	97.83
磷灰石	GZW-04	/	/	42.00	/	/	/	55.02	/	0.02	/	/	/	-	-	3.64	/	-	-	99.15
	GZW-06	/	/	42.18	/	/	/	55.27	/	/	/	/	/	-	-	3.64	/	-	-	99.56
	GZW-06	/	/	42.06	0.18	/	/	55.41	/	/	/	/	/	-	-	3.71	/	-	-	99.80
	GZW-06	/	/	41.82	/	0.09	/	55.78	0.02	/	/	/	0.03	-	-	3.61	/	-	-	99.83
白云石	GZW-06	/	0.03	0.04	-	0.03	-	30.30	21.22	0.51	-	0.13	0.02	/	/	-	/	/	47.49	99.77
	GZW-06	0.51	/	/	-	0.04	-	29.65	20.93	0.33	-	0.12	/	0.41	/	-	/	/	47.50	99.49
	GZW-06	/	/	0.07	-	0.03	-	29.99	21.62	0.34	-	0.12	0.06	0.06	/	-	/	/	47.63	99.92
	GZW-06	0.03	0.02	/	-	0.13	-	30.04	21.63	0.04	-	0.23	0.06	/	0.08	-	/	/	47.64	99.90
	GZW-06	/	/	/	-	0.03	-	29.77	21.66	0.47	-	0.10	/	0.02	/	-	/	/	47.47	99.52
	GZW-06	/	0.03	0.03	-	/	-	29.44	22.42	0.02	-	0.06	/	0.06	/	-	/	/	47.75	99.81
	GZW-04	/	/	0.03	-	0.02	-	29.35	22.25	0.43	-	0.13	0.02	/	/	-	/	0.04	47.76	100.03
	GZW-12	/	/	/	-	/	-	29.47	21.07	1.26	-	0.27	/	/	/	-	/	/	47.06	99.13
	GZW-12	/	/	/	-	0.02	-	29.11	21.17	1.70	-	0.36	/	/	/	-	/	/	47.26	99.62
	GZW-12	/	/	/	-	/	-	29.46	21.28	1.38	-	0.33	0.02	0.02	/	-	/	0.12	47.48	100.09
	GZW-12	/	/	/	-	0.02	-	28.97	20.61	2.67	-	0.24	0.06	0.05	/	-	/	/	47.16	99.78
	GZW-12	/	/	0.04	-	0.03	-	29.11	20.26	2.78	-	0.51	/	0.03	/	-	/	/	47.11	99.87
GZW-12	/	/	0.07	-	0.02	-	28.60	22.54	0.05	-	0.29	0.02	0.07	/	-	/	/	47.46	99.12	

“/”表示低于检出限;“-”表示未测。

做胶磷矿 (collophane 或 collophanite)。在牛津地球科学词典 (第 3 版) (Allaby, 2008) 中,胶磷矿 (collophane 或 collophanite) 被定义为一种隐晶质的磷灰石,化学式为 $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$,常产于磷质沉积岩中,也是骨骼化石和鱼鳞的主要组成矿物。

胶磷矿的成分变化较大,除氟磷灰石成分外,常

还少量的 C、Mg、Al、S、Fe 等,对其复杂成分的解释目前不尽相同。McClellan (1980) 认为其杂质的来源主要是磷灰石中类质同象替换的结果,包括钠和镁取代钙、碳酸根取代磷酸根、氟取代氧、羟基取代氟等,类质同象导致了其晶体学性质的变化,包括晶胞参数和化学组成的变化。McClellan 等 (1991) 系统

表 2 织金磷块岩中胶磷矿的 LA-ICP-MS 分析结果
 Table 2 Results of LA-ICP-MS analyses of colophanite in the phosphorites from Zhijin phosphorite deposit

测点编号	Ca	Na	Mg	Al	P	K	Ti	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	$w_B/10^{-6}$
4-C1-1	392 271.6	1 371.0	1 160.0	62.0	186 800.0	56.0	15.0	0.1	1 289.0	533.0	1.7	0.1	212.7	382.0	224.3	63.4	263.9	48.1	10.8	55.9	
4-C1-2	392 271.6	1 269.0	1 310.0	39.0	181 700.0	36.8	13.5	0.1	1 129.0	504.0	1.3	0.1	230.7	351.0	212.4	58.9	249.0	46.2	10.1	54.8	
4-C3-1	393 485.4	1 327.0	710.0	53.0	184 000.0	32.6	19.8	0.1	1 364.0	497.0	1.6	0.1	116.3	343.7	203.6	57.8	244.5	43.7	9.7	52.3	
4-C2-1	392 271.6	1 106.0	1 270.0	233.0	191 600.0	168.0	25.0	0.4	1 134.0	482.0	1.7	0.1	191.9	336.0	199.3	56.9	234.2	43.0	9.6	50.7	
4-C2-2	392 271.6	1 117.0	1 320.0	295.0	189 000.0	217.0	22.3	0.5	1 185.0	491.0	2.0	0.1	223.7	334.0	195.2	56.8	234.2	42.3	9.7	49.3	
4-C2-3	392 271.6	1 156.0	1 380.0	123.0	186 700.0	90.0	19.8	0.2	1 136.0	484.0	1.6	0.1	242.1	331.0	192.3	55.5	231.9	42.3	9.3	51.0	
4-C2-4	392 271.6	1 039.0	980.0	52.6	187 000.0	49.4	14.3	0.1	1 146.0	480.0	1.7	0.1	185.9	330.7	193.3	56.2	231.2	42.3	9.7	51.4	
6-C1-1	397 198.2	1 930.0	646.0	79.0	181 500.0	75.0	18.6	0.1	2 011.0	462.0	2.2	0.2	280.6	316.9	160.9	44.6	182.5	31.9	7.4	39.5	
6-C1-2	393 913.8	1 464.0	490.0	48.5	184 800.0	50.0	14.2	0.1	1 798.0	449.0	1.9	0.2	284.8	308.3	160.9	45.0	181.8	33.2	7.9	40.1	
6-C2-1	395 056.2	1 510.0	370.0	25.0	190 100.0	43.0	18.4	0.1	1 136.0	526.0	3.5	0.2	164.4	358.9	206.6	60.0	248.8	44.8	10.3	55.2	
6-C2-2	395 056.2	1 399.0	231.0	7.9	191 900.0	15.8	15.1	0.0	1 177.0	533.0	1.7	0.2	146.4	367.0	215.4	60.7	254.1	46.5	10.2	55.2	
6-C3-1	397 198.2	1 469.0	304.7	147.2	191 300.0	110.9	17.3	0.2	1 565.0	515.0	2.1	0.2	156.7	361.6	201.1	55.4	230.5	40.3	9.0	50.6	
6-C3-2	397 198.2	1 790.0	521.0	256.0	185 800.0	141.0	19.8	0.5	1 554.0	494.0	2.3	0.2	194.0	343.4	193.6	52.9	223.1	38.9	9.1	49.1	
6-C4-1	397 198.2	2 110.0	712.0	306.0	191 000.0	243.0	14.4	0.5	1 328.0	484.0	1.5	0.1	443.0	369.0	187.0	51.4	203.0	33.5	8.2	43.7	
6-C4-2	397 198.2	2 820.0	790.0	141.0	195 000.0	246.0	18.3	0.4	1 369.0	506.0	1.8	0.1	469.0	378.0	195.0	50.5	207.0	35.8	8.7	45.1	
测点编号	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	Σ REE	Σ REY	Σ LREE	Σ HREE	Σ LREE/ Σ HREE	(La/Yb) _N	δ Ce	δ Eu	
4-C1-1	7.7	48.0	10.3	26.3	2.9	13.7	1.7	0.0	/	266.6	2.0	7.8	1 159.1	1 692.1	992.5	166.6	6.0	2.1	0.3	1.0	
4-C1-2	7.5	45.4	9.7	25.4	2.8	13.1	1.6	/	/	211.0	1.9	7.2	1 088.0	1 592.0	927.6	160.4	5.8	2.0	0.3	0.9	
4-C3-1	7.1	43.4	9.5	24.5	2.7	12.7	1.6	0.0	/	217.6	1.5	7.6	1 056.8	1 553.8	903.0	153.8	5.9	2.0	0.3	0.9	
4-C2-1	6.7	41.6	9.1	23.5	2.7	12.1	1.5	0.0	/	335.0	2.3	7.2	1 026.9	1 508.9	879.0	147.9	5.9	2.1	0.3	1.0	
4-C2-2	6.6	41.8	9.2	23.5	2.6	12.1	1.5	0.0	/	342.0	2.5	7.0	1 018.8	1 509.8	872.2	146.6	5.9	2.0	0.3	1.0	
4-C2-3	6.7	42.2	9.0	23.4	2.5	12.7	1.5	0.0	/	294.0	2.2	7.0	1 011.4	1 495.4	862.3	149.1	5.8	1.9	0.3	0.9	
4-C2-4	6.8	42.8	9.1	23.4	2.6	12.5	1.5	0.0	/	267.1	2.0	7.0	1 013.5	1 493.5	863.4	150.1	5.8	2.0	0.3	1.0	
6-C1-1	5.5	35.5	7.9	21.8	2.5	12.7	1.6	0.0	0.0	112.4	1.7	6.3	871.2	1 333.2	744.2	126.9	5.9	1.8	0.3	1.0	
6-C1-2	5.6	36.2	8.2	21.4	2.5	12.7	1.5	0.0	/	81.5	1.6	5.9	865.3	1 314.3	737.1	128.2	5.7	1.8	0.3	1.0	
6-C2-1	7.4	46.4	10.2	26.0	2.8	13.2	1.6	0.1	/	90.0	1.4	6.9	1 092.1	1 618.1	929.4	162.7	5.7	2.0	0.3	1.0	
6-C2-2	7.5	45.7	10.1	25.7	2.9	13.7	1.6	0.0	/	87.8	1.3	7.5	1 116.3	1 649.3	953.9	162.5	5.9	2.0	0.3	1.0	
6-C3-1	6.8	43.9	9.9	25.4	2.8	13.8	1.8	0.0	/	113.2	1.5	7.2	1 052.9	1 567.9	897.9	155.0	5.8	2.0	0.3	0.9	
6-C3-2	6.6	40.7	9.0	23.7	2.6	13.1	1.5	0.0	/	113.8	1.6	6.7	1 007.2	1 501.2	861.0	146.2	5.9	1.9	0.3	0.9	
6-C4-1	5.9	37.0	8.6	22.4	2.5	13.1	1.5	0.0	/	327.0	2.7	6.1	986.8	1 470.8	852.1	134.7	6.3	1.9	0.3	1.0	
6-C4-2	5.9	40.4	8.7	23.2	2.7	13.3	1.7	0.0	/	330.0	2.6	6.3	1 016.0	1 522.0	875.0	141.0	6.2	2.1	0.3	1.0	

“/”表示低于检出限。

表3 织金磷块岩中磷灰石的 LA-ICP-MS 分析结果
Table 3 Results of LA-ICP-MS analyses of apatite in the phosphorites from Zhijin phosphorite deposit

测点编号	Ca	Na	Mg	Al	P	K	Ti	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	$w_B/10^{-6}$
4-A1-1	392 842.8	134.6	195.0	27.7	177 000.0	18.1	4.1	0.1	446.0	714.0	0.0	/	12.8	300.0	250.8	86.1	395.0	79.2	29.3	93.5	
4-A2-1	392 842.8	351.0	539.0	280.0	166 900.0	154.0	32.0	0.8	880.0	896.0	/	/	8.9	199.0	175.1	66.5	321.0	74.0	15.7	98.0	
4-A3-1	392 842.8	33.9	45.1	100.0	203 700.0	68.1	7.5	0.2	573.0	370.0	2.7	0.0	3.4	145.0	128.6	45.9	226.0	46.7	15.9	59.3	
6-A1-1	395 627.4	577.0	3470.0	559.0	161 000.0	398.0	10.3	0.8	1 497.0	271.0	7.3	0.0	56.2	128.4	105.5	34.7	164.8	32.1	9.1	34.1	
6-A1-3	395 627.4	119.0	394.0	2 770.0	200 500.0	1 507.0	14.8	3.5	2 087.0	233.0	2.9	0.0	49.3	130.1	114.6	36.5	166.4	29.4	7.4	32.1	
6-A1-5	398 269.2	670.0	756.0	2 500.0	166 000.0	1 220.0	28.0	3.3	819.0	489.0	1.8	0.1	53.0	172.8	144.6	46.9	228.0	44.9	13.8	59.3	
6-A2-1	394 627.8	397.0	409.0	1 647.0	176 000.0	1 125.0	8.3	2.6	1 651.0	173.1	1.0	/	22.1	83.4	80.2	27.5	138.1	25.8	7.0	26.9	
6-C1-A2	394 627.8	105.0	58.0	180.0	187 000.0	132.0	5.3	0.3	659.0	455.0	0.2	/	11.2	189.0	164.0	57.7	253.0	48.6	18.4	65.6	
6-C3-A1	395 627.4	111.0	48.0	137.0	215 000.0	99.0	5.3	0.2	607.0	515.0	0.1	/	3.4	228.0	219.0	72.7	308.0	57.6	19.5	72.1	
6-C3-A2	395 627.4	209.0	120.0	239.0	203 900.0	169.0	5.6	0.4	712.0	980.0	0.5	0.0	16.7	270.5	237.3	82.8	392.8	82.1	25.4	108.5	
测点编号	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	Σ REE	Σ REY	Σ LREE	Σ HREE	Σ LREE/ Σ HREE	(La/Yb) _N	δ Ce	δ Eu	
4-A1-1	12.7	70.5	14.9	33.8	3.0	11.9	1.3	/	0.0	22.6	4.3	7.4	1 382.1	2 096.1	1 140.4	241.7	4.7	1.9	0.4	1.6	
4-A2-1	14.8	74.8	18.6	39.3	3.8	13.7	1.6	/	/	/	2.4	1.3	1 115.9	2 011.9	851.3	264.6	3.2	1.1	0.3	0.8	
4-A3-1	7.4	42.7	8.6	19.4	1.7	6.5	0.7	0.1	0.0	/	2.2	2.2	754.5	1 124.5	608.1	146.4	4.2	1.7	0.4	1.4	
6-A1-1	4.5	25.7	5.5	12.2	1.3	5.3	0.5	0.2	/	61.0	1.4	1.8	563.7	834.7	474.6	89.1	5.3	1.8	0.4	1.3	
6-A1-3	4.2	24.4	5.1	11.8	1.1	4.8	0.5	0.1	/	10.7	1.3	0.9	568.3	801.3	484.4	83.9	5.8	2.0	0.4	1.1	
6-A1-5	6.8	43.5	9.1	22.8	2.3	8.6	0.9	0.1	/	52.0	2.4	1.1	804.2	1 293.2	651.0	153.2	4.2	1.5	0.4	1.2	
6-A2-1	3.2	18.1	3.6	8.6	0.7	2.9	0.3	/	/	13.2	0.5	0.4	426.3	599.4	362.0	64.3	5.6	2.1	0.4	1.2	
6-C1-A2	8.2	48.4	9.7	23.7	2.1	9.0	0.9	/	/	6.3	2.4	0.9	898.4	1 353.4	730.7	167.7	4.4	1.6	0.4	1.5	
6-C3-A1	9.5	56.5	11.9	29.5	2.7	10.5	1.1	/	/	1.1	2.8	0.9	1 098.6	1 611.6	904.8	193.8	4.7	1.6	0.4	1.4	
6-C3-A2	14.8	90.0	19.5	47.8	4.6	17.8	1.9	0.0	/	23.4	4.4	1.4	1 395.8	2 375.8	1 090.9	304.9	3.6	1.1	0.4	1.2	

“/”表示低于检出限。

$w_R/10^{-6}$

表4 织金磷块岩中白云石的 LA-ICP-MS 分析结果
 Table 4 Results of LA-ICP-MS analysis of dolomite in the phosphorites from Zhijin phosphorite deposit

测点编号	Ca	Na	Mg	Al	P	K	Ti	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
4-D2-1	214 128.6	125.7	116 700.0	306.0	1 680.0	135.0	6.4	0.4	41.1	11.2	0.5	0.0	8.7	6.8	3.5	0.9	3.7	0.7	0.1
4-D2-2	214 128.6	82.6	131 000.0	106.0	1 420.0	37.9	3.1	0.1	42.7	13.4	0.4	0.0	4.5	4.0	2.8	0.7	2.8	0.6	0.1
6-D1-1	211 701.0	53.0	114 700.0	120.0	610.0	34.8	2.4	0.1	45.7	5.7	0.1	/	5.2	2.4	1.4	0.5	1.4	0.3	0.1
6-D1-2	211 701.0	96.0	112 600.0	141.0	201.0	42.0	3.9	0.2	51.0	15.3	0.1	0.0	4.4	5.8	3.6	0.9	3.0	0.4	0.2
6-D1-3	211 701.0	159.0	113 500.0	199.0	5 090.0	73.0	8.6	0.2	59.4	25.8	0.2	0.0	23.3	10.7	6.6	1.6	6.0	1.3	0.3
6-D2-1	214 128.6	313.0	118 200.0	140.0	358.0	84.9	5.5	0.1	56.7	40.3	0.1	/	7.7	16.3	8.8	2.2	8.8	1.4	0.3
6-D4-3	212 557.8	417.0	127 100.0	267.0	3 400.0	132.0	20.6	0.4	70.5	19.0	0.4	0.0	23.7	13.4	8.7	2.0	7.5	1.3	0.3
6-D6-1	214 128.6	89.0	123 900.0	115.0	1 160.0	40.3	11.2	0.1	44.1	7.0	0.5	0.0	7.8	4.0	2.5	0.6	2.3	0.4	0.1
4-C2-J2	209 559.0	121.0	117 000.0	137.0	312.0	52.6	5.0	0.1	40.3	14.8	0.2	0.1	3.5	6.5	3.5	0.9	3.5	0.6	0.2
4-D1-J4	209 559.0	196.0	114 700.0	264.0	1 710.0	140.0	15.4	0.2	45.0	20.5	1.1	0.0	8.8	11.9	7.4	1.7	6.9	1.2	0.3
4-D1-J5	209 559.0	154.0	108 800.0	341.0	780.0	96.0	10.9	0.3	43.3	13.3	0.5	/	7.6	9.5	4.9	1.2	3.9	0.8	0.2
4-D3-J7	209 559.0	110.0	111 400.0	219.0	1 200.0	94.0	11.7	0.2	43.1	18.2	0.2	0.0	6.1	6.1	3.9	0.9	4.0	0.6	0.2
6-A2-J8	216 342.0	142.0	125 000.0	102.0	101.0	24.8	1.9	0.0	40.6	10.4	0.0	0.0	4.1	4.1	2.4	0.6	2.3	0.4	0.1
6-A2-J9	210 201.6	234.0	122 600.0	101.0	98.0	55.6	1.6	0.1	39.0	12.0	0.1	0.0	2.5	8.1	4.0	0.9	3.9	0.6	0.2
12-M2	207 845.4	133.0	131 300.0	308.0	810.0	108.0	13.5	0.3	48.3	18.6	0.3	0.0	6.6	9.7	6.7	1.2	4.6	0.7	0.3
12-3-1	206 845.8	137.3	114 700.0	170.0	143.0	65.0	3.9	0.2	35.1	28.2	0.1	0.0	3.7	10.3	5.9	1.2	4.2	0.7	0.2
12-3-2	206 845.8	202.5	116 000.0	173.0	119.0	63.9	2.5	0.2	40.0	23.0	0.1	0.0	5.8	8.0	4.7	0.8	3.1	0.4	0.1
12-3-3	206 845.8	135.5	116 700.0	247.0	232.0	115.0	5.2	0.3	32.8	29.1	2.2	0.0	5.5	7.9	5.9	0.9	3.6	0.8	0.1
12-3-5	206 845.8	151.0	116 100.0	255.0	126.0	62.4	8.3	0.2	35.9	14.6	0.9	0.0	4.4	6.6	3.5	0.6	1.8	0.3	0.1
12-3-7	206 845.8	197.0	110 200.0	184.0	196.0	82.0	6.5	0.2	51.9	17.5	0.1	0.0	5.2	7.9	4.4	0.8	2.7	0.5	0.1
12-3-8	206 845.8	188.7	112 500.0	233.0	242.0	146.0	7.2	0.3	49.5	14.6	0.1	0.0	6.7	6.9	4.2	0.7	2.4	0.2	0.1
12-3-9	206 845.8	137.2	114 600.0	194.0	570.0	69.0	3.5	0.1	46.3	19.0	0.1	0.0	5.8	8.7	5.4	0.9	3.5	0.5	0.2
12-4-1	206 845.8	97.4	122 200.0	140.0	196.0	45.0	2.1	0.1	38.7	11.9	0.1	0.0	4.4	5.0	2.7	0.5	1.6	0.3	0.1
12-4-3	206 845.8	143.0	115 900.0	365.0	179.0	161.0	17.8	0.4	52.3	16.0	1.1	0.0	4.8	8.2	4.0	0.7	2.5	0.5	0.2
12-4-4	206 845.8	134.0	118 100.0	191.0	200.0	74.0	2.7	0.2	50.6	17.7	0.1	0.0	2.6	10.1	5.3	1.0	3.3	0.6	0.2
12-10-2	204 204.0	218.0	129 800.0	140.0	82.0	51.0	2.1	0.1	41.0	20.0	0.1	/	4.0	7.3	4.2	0.8	2.7	0.5	0.2
12-10-3	207 845.4	219.0	126 500.0	151.0	71.0	46.2	3.0	0.1	40.5	22.5	0.1	0.0	5.3	8.2	4.5	0.8	2.9	0.5	0.1
12-10-4	204 204.0	299.0	117 500.0	110.0	745.0	38.1	1.5	0.1	48.6	16.7	0.0	0.0	7.1	7.4	4.1	0.8	2.9	0.5	0.1

“/”表示低于检出限。

续表 4
Continued Table 4

测点编号	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	Th	U	ΣREE	ΣREY	ΣLREE	ΣHREE	ΣLREE/ ΣHREE	(La/Yb) _N	δCe	δEu
4-D2-1	0.9	0.1	0.8	0.3	0.8	0.1	0.7	0.1	0.0	/	17.4	0.1	0.3	19.5	30.7	15.7	3.8	4.2	0.7	0.3	0.8
4-D2-2	0.6	0.1	1.0	0.3	1.0	0.1	1.2	0.2	0.0	/	14.0	0.1	0.2	15.7	29.1	11.0	4.7	2.3	0.2	0.4	0.9
6-D1-1	0.2	0.1	0.5	0.1	0.3	0.1	0.6	0.1	/	/	8.1	0.0	0.1	7.9	13.6	6.0	1.9	3.2	0.3	0.3	2.2
6-D1-2	0.6	0.1	1.1	0.3	1.3	0.2	1.8	0.3	/	/	15.7	0.0	0.1	19.7	35.0	13.9	5.8	2.4	0.2	0.4	2.0
6-D1-3	1.5	0.3	1.9	0.4	1.7	0.3	1.9	0.3	/	/	23.0	0.1	0.2	34.8	60.6	26.5	8.2	3.2	0.4	0.4	1.1
6-D2-1	1.8	0.3	2.9	0.8	2.7	0.4	2.7	0.4	/	/	14.0	0.0	0.0	49.9	90.2	37.8	12.1	3.1	0.4	0.3	0.9
6-D4-3	1.5	0.2	1.4	0.3	1.1	0.1	1.0	0.1	0.0	/	62.5	0.2	0.3	39.0	58.0	33.2	5.8	5.7	1.0	0.4	1.0
6-D6-1	0.6	0.1	0.3	0.1	0.4	0.1	0.6	0.1	0.0	/	43.8	0.0	0.2	12.1	19.1	9.9	2.2	4.5	0.5	0.4	1.0
4-C2-J2	0.8	0.1	1.2	0.3	1.1	0.2	1.3	0.2	/	/	11.8	0.0	0.2	20.6	35.4	15.3	5.2	2.9	0.4	0.3	1.1
4-D1-J4	1.5	0.2	1.4	0.4	1.0	0.1	1.3	0.2	0.0	/	14.6	0.1	0.4	35.5	56.0	29.3	6.2	4.7	0.7	0.4	1.0
4-D1-J5	0.8	0.1	0.8	0.2	1.0	0.1	0.8	0.2	/	/	9.0	0.0	0.4	24.5	37.8	20.5	4.0	5.1	0.9	0.3	0.9
4-D3-J7	1.0	0.2	1.2	0.3	1.3	0.2	1.7	0.3	/	/	12.1	0.1	0.2	21.9	40.1	15.7	6.3	2.5	0.3	0.4	1.2
6-A2-J8	0.5	0.1	0.8	0.2	0.7	0.1	0.8	0.1	/	/	3.6	0.0	0.0	13.2	23.6	9.8	3.4	2.9	0.4	0.3	1.2
6-A2-J9	0.8	0.1	1.0	0.2	0.8	0.1	0.9	0.1	/	/	5.2	0.0	0.0	21.6	33.6	17.6	4.0	4.4	0.7	0.3	1.1
12-M2	0.9	0.1	1.4	0.3	1.2	0.2	1.4	0.2	/	/	19.5	0.0	0.3	29.0	47.6	23.2	5.8	4.0	0.5	0.4	1.6
12-3-1	1.0	0.2	1.7	0.5	1.7	0.4	2.9	0.5	/	/	5.7	0.0	0.2	31.3	59.5	22.5	8.9	2.5	0.3	0.4	1.0
12-3-2	0.7	0.2	1.3	0.4	1.6	0.3	2.5	0.4	/	0.0	4.1	0.0	0.3	24.6	47.6	17.2	7.4	2.3	0.2	0.4	1.0
12-3-3	1.1	0.2	1.7	0.5	2.0	0.4	2.9	0.5	0.1	0.0	6.2	0.0	1.0	28.5	57.6	19.3	9.3	2.1	0.2	0.5	0.7
12-3-5	0.5	0.1	0.8	0.3	1.1	0.2	1.4	0.3	0.0	0.0	108.0	0.0	1.4	17.5	32.1	12.9	4.6	2.8	0.3	0.4	1.6
12-3-7	0.7	0.1	1.0	0.3	1.1	0.2	1.6	0.3	/	/	3.3	0.0	0.2	21.7	39.1	16.4	5.3	3.1	0.4	0.4	1.1
12-3-8	0.5	0.1	0.9	0.3	0.9	0.2	1.4	0.2	0.0	/	2.5	0.0	0.7	19.0	33.6	14.6	4.4	3.3	0.4	0.4	1.2
12-3-9	0.8	0.1	1.1	0.3	1.3	0.3	2.0	0.3	/	/	14.5	0.0	0.6	25.3	44.3	19.1	6.2	3.1	0.3	0.4	1.4
12-4-1	0.4	0.1	0.7	0.2	0.8	0.1	1.1	0.2	/	0.0	5.7	0.0	0.1	13.7	25.6	10.1	3.6	2.8	0.3	0.4	1.2
12-4-3	0.6	0.1	0.9	0.3	1.1	0.2	1.3	0.2	0.1	0.0	8.0	0.0	0.3	20.7	36.7	16.1	4.7	3.4	0.5	0.3	1.2
12-4-4	0.7	0.1	1.1	0.3	1.2	0.2	1.6	0.3	/	/	3.6	0.0	0.2	25.8	43.6	20.4	5.5	3.7	0.5	0.4	1.4
12-10-2	0.6	0.1	1.3	0.4	1.4	0.3	2.2	0.3	/	/	10.8	0.0	0.1	22.4	42.4	15.7	6.6	2.4	0.2	0.4	1.3
12-10-3	0.7	0.1	1.4	0.4	1.7	0.3	2.6	0.4	/	/	10.7	0.0	0.2	24.6	47.1	17.0	7.6	2.3	0.2	0.4	0.9
12-10-4	0.6	0.1	1.0	0.3	1.2	0.2	1.7	0.3	/	/	4.4	0.0	0.1	21.3	38.0	15.7	5.6	2.8	0.3	0.4	1.1

“/”表示低于检出限。

10^{-6}

表5 织金磷块岩中石英的 LA-ICP-MS 分析结果
Table 5 Results of LA-ICP-MS analysis of quartz in the phosphorites from Zhijin phosphorite deposit

测点编号	Na	Mg	Al	P	K	Ca	Ti	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
13-07	71.8	430.0	1490.0	420.0	70.1	2100.0	6.5	/	2.6	0.7	0.4	0.0	2.4	0.7	0.5	0.1	0.3	0.0	/
13-08	155.0	702.0	407.0	800.0	109.0	4070.0	21.3	/	4.8	1.6	0.2	0.2	5.3	1.2	1.0	0.1	1.5	0.1	/
13-10	101.0	2210.0	1328.0	520.0	71.0	4100.0	6.8	/	3.2	0.8	0.6	0.0	4.7	0.8	0.5	0.1	/	0.0	0.0
13-16	83.0	214.0	1159.0	480.0	59.0	2090.0	4.0	/	1.1	0.7	/	/	1.7	0.3	0.3	0.1	/	/	/
13-17	18.5	89.0	62.0	110.0	19.2	550.0	1.7	/	0.6	0.2	0.0	0.0	1.7	0.2	0.1	0.0	0.1	/	0.0
13-18	84.0	/	1674.0	660.0	70.0	/	/	/	/	0.4	0.0	/	2.2	0.3	0.3	0.1	0.1	/	0.0
13-19	187.0	340.0	844.0	410.0	66.0	1950.0	5.5	/	2.8	0.8	0.1	/	2.8	0.7	0.5	0.1	0.3	/	0.0
13-25	/	307.0	220.0	/	101.0	7600.0	/	/	1.7	0.7	0.2	0.0	7.6	0.4	0.4	/	/	/	/
13-27	149.0	610.0	414.0	1250.0	42.0	6200.0	16.0	/	5.5	0.5	0.2	/	2.0	0.4	0.7	0.0	1.0	0.0	/
13-28	216.0	590.0	660.0	1050.0	102.0	7100.0	20.0	/	2.4	0.5	/	/	2.8	0.4	0.4	0.1	0.4	0.1	/
13-30	163.0	950.0	1274.0	650.0	137.0	3510.0	27.4	/	4.6	1.3	0.4	0.1	8.1	1.1	0.7	0.2	0.7	0.2	/
13-33	47.6	364.0	830.0	670.0	113.0	2370.0	16.0	0.5	4.1	1.7	0.5	0.0	4.0	1.1	1.0	0.2	0.7	0.1	0.0
13-34	109.0	4070.0	1265.0	460.0	131.0	4500.0	9.7	/	4.3	1.1	0.1	/	6.5	0.9	0.8	0.2	0.6	/	0.0
13-35	78.0	355.0	775.0	210.0	57.6	1400.0	5.9	/	2.2	0.6	/	0.0	4.1	0.5	0.4	0.1	0.2	0.0	/
13-36	148.0	678.0	1300.0	580.0	90.0	3100.0	28.3	/	4.0	1.1	0.2	/	4.4	0.9	0.9	0.2	0.8	/	/
测点编号	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Pb	ΣREE	ΣREY	ΣLREE	ΣHREE	ΣLREE/ΣHREE	δCe	δEu	
13-07	0.1	0.0	/	/	/	0.0	/	/	0.0	/	6.2	1.8	2.5	1.7	0.1	11.1	0.4	/	
13-08	0.2	0.0	/	/	/	/	0.0	0.0	0.2	/	18.7	4.1	5.7	3.8	0.2	16.0	0.6	/	
13-10	0.0	0.0	/	0.1	/	/	/	0.0	/	/	33.1	1.6	2.4	1.4	0.2	8.5	0.4	2.4	
13-16	0.2	/	/	0.0	0.0	/	/	/	/	0.0	5.2	0.9	1.6	0.7	0.2	3.2	0.4	/	
13-17	/	/	/	/	0.0	/	/	0.0	/	/	1.3	0.4	0.6	0.4	0.0	83.8	0.4	/	
13-18	/	0.0	/	/	/	/	/	/	/	0.0	5.0	0.8	1.2	0.8	0.0	88.0	0.4	/	
13-19	/	0.0	0.1	/	/	0.0	0.0	/	/	/	31.7	1.8	2.5	1.6	0.2	9.2	0.4	/	
13-25	/	/	/	/	/	0.0	/	/	/	/	15.3	0.8	1.5	0.8	0.0	26.2	/	/	
13-27	/	0.1	0.1	0.0	0.1	/	/	0.0	0.1	0.1	10.8	2.4	2.9	2.1	0.3	7.5	1.3	/	
13-28	0.1	0.1	/	/	/	/	/	/	0.0	0.5	11.3	1.5	2.0	1.4	0.1	10.2	0.5	/	
13-30	/	0.0	0.2	0.0	/	0.0	0.0	0.0	/	0.4	13.0	3.1	4.4	2.9	0.3	10.4	0.3	/	
13-33	0.1	/	0.1	0.0	0.0	/	/	/	0.0	0.2	8.1	3.3	4.9	3.1	0.2	16.6	0.4	0.2	
13-34	/	0.0	/	0.0	0.1	/	/	/	14.5	/	14.5	2.6	3.7	2.5	0.1	20.3	0.5	/	
13-35	/	0.0	0.0	0.0	/	0.0	/	/	5.0	/	5.0	1.2	1.8	1.2	0.0	40.0	0.5	/	
13-36	/	0.1	0.0	0.0	/	/	0.0	0.0	14.0	/	14.0	2.9	4.0	2.8	0.1	31.6	0.5	/	

“/”表示低于检出限。

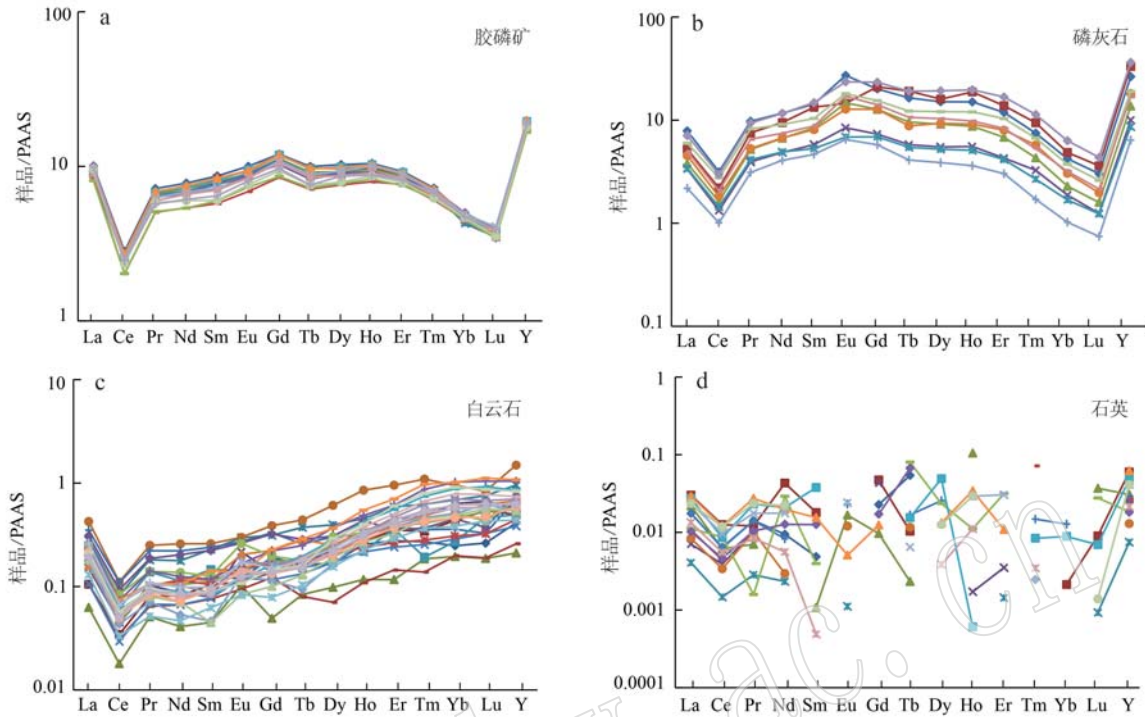


图 9 磷块岩中胶磷矿(a)、磷灰石(b)、白云石(c)和石英(d)的稀土元素(REY)PAAS 标准化图解(PAAS 值据 McLennan, 1989)

Fig. 9 PAAS-normalized REY partition patterns for collophanite (a), apatite (b), dolomite (c) and quartz (d) in phosphorite (PAAS from McLennan, 1989)

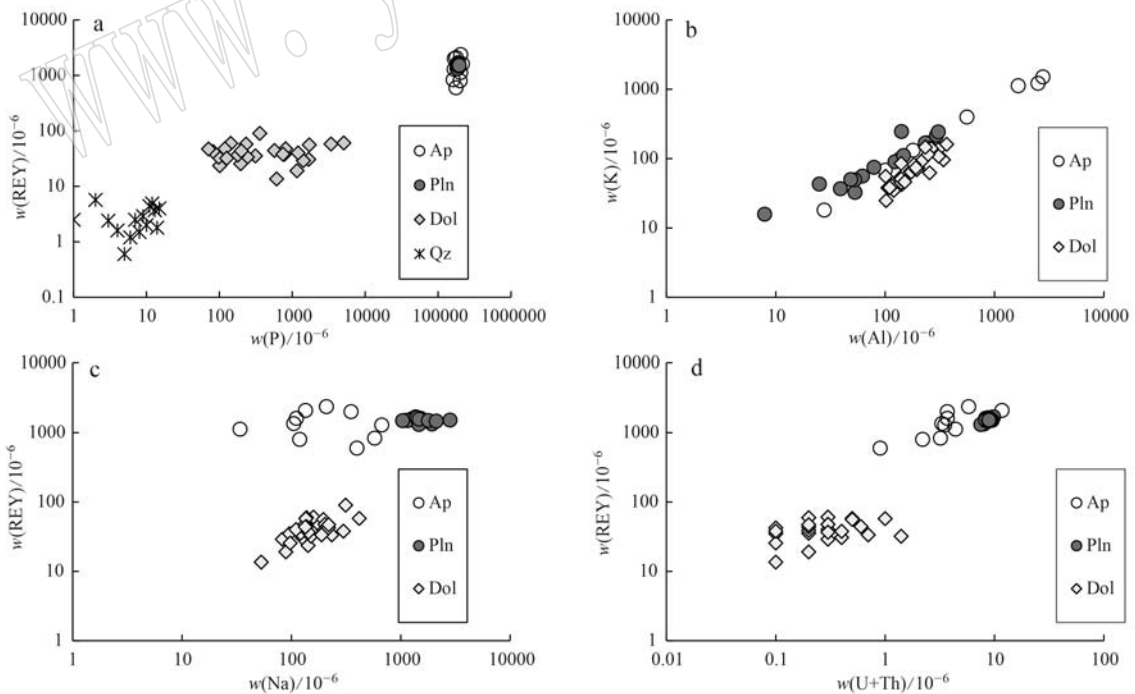


图 10 磷块岩中主要组成矿物和胶磷矿的微量元素相关图解

Fig. 10 Trace elements correlation diagrams for the main minerals and collophanite in phosphorite
a—REY-P 图解; b—K-Al 图解; c—REY-Na 图解; d—REY-(U+Th) 图解; Pln—胶磷矿; Ap—磷灰石; Dol—白云石; Qz—石英
a—REY-P diagram; b—K-Al diagrams; c—REY-Na diagrams; d—REY-(U+Th) diagrams; Pln—collophanite; Ap—apatite; Dol—dolomite; Qz—quartz

对比了不同时代和不同产地的胶磷矿的结构和化学组成,发现古生代或更老的岩石中的胶磷矿通常具有接近于氟磷灰石的成分,而中生代及更年轻的胶磷矿化学组成变化范围大,且随沉积后蚀变的类型和强度不同而变化,认为蚀变可以导致胶磷矿中阳离子和阴离子的活化、胶磷矿的脱碳和晶体化学性质的变化。

本次对贵州织金磷块岩中胶磷矿的 FIB-TEM 研究发现,胶磷矿实际由纳米级的矿物颗粒组成,包括氟磷灰石、白云石、黄铁矿(褐铁矿),还发现了有机质的存在,表明胶磷矿并非一种矿物,而是以纳米级氟磷灰石为主的多种矿物的集合体。胶磷矿的 SEM/EDS 和 LA-ICP-MS 结果表明,除 P、Ca、O 外,胶磷矿中常可含有少量 Fe、S、Sr、Ba、Na、Si、Y 等多种杂质元素。TEM 结果也发现有 C、F、N、Fe、Na、Si、Y 等。综合磷质颗粒的 SEM/EDS 结果,笔者认为,胶磷矿的矿物组成与磷质颗粒的矿物组成相似,应是以氟磷灰石为主,并含有少量白云石、黄铁矿、重晶石、白云母和有机质等。由于组成胶磷矿的矿物颗粒极其细小,多为纳米级,因此,无论是胶磷矿的化学分析,还是微区原位分析,其结果均反映的是矿物集合体的成分,而非单个矿物晶体的成分。胶磷矿中的杂质元素除呈类质同象存在外(如 Y),大多以纳米矿物的形式存在,如 Si 可以主要来自石英和云母类矿物,Mg 主要来自白云石,Fe 主要来自黄铁矿,S 主要来自黄铁矿和重晶石,Ba 主要来自重晶石,而 C 可能来自白云石和有机质,N 主要是有机质的贡献。从磷质颗粒的矿物组成看,其中的有机质主要为固体沥青,其中常含一定的 S 和 Cl。Allaby (2008) 中给出的胶磷矿的化学式中 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ 是磷灰石的通式,本次胶磷矿和磷灰石的 EPMA 结果表明,胶磷矿中含少量的 Cl,而磷灰石中均未检测出 Cl 的存在,因此,胶磷矿中的 Cl 也有可能是有机质的贡献。胶磷矿中是否存在氯磷灰石和羟磷灰石仍值得商榷。

4.2 磷块岩中稀土元素的赋存形式

由于磷块岩中显微富集稀土元素,对磷块岩中稀土元素的存在形式前人也进行了一定的工作。目前较为公认的是稀土元素以类质同象形式赋存于磷灰石中(邢介奇等, 2022 及其中文献)。除类质同象外,黏土矿物的吸附(张杰等, 2007; 陈吉艳等, 2010; Chen *et al.*, 2013; 段凯波等, 2014; 梁永忠等, 2018; 谢俊, 2020)、独立稀土矿物(刘世荣等,

2008; 陈文祥等, 2022)、有机质中的稀土元素(陈吉艳等, 2019)也被认为是磷块岩中稀土元素赋存的类型之一,但贡献不明。

本次的岩矿相、SEM/EDS 和 XRD 分析均未发现独立的稀土矿物,进一步证实独立稀土矿物不是磷块岩中稀土元素的主要赋存形式。LA-ICP-MS 结果表明,胶磷矿和磷灰石中的稀土元素含量明显高于白云石和石英,REY 最高可达 2.376×10^{-6} ,白云石中的 REY 含量为 $14 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$,而石英中的稀土元素均在 10×10^{-6} 以下,三者分别相差了 1 个数量级。另外,SEM/EDS 结果表明,石英和白云石中均可见呈显微-超显微包裹的磷灰石,石英和白云石中部分稀土元素可能来自其中包裹的磷灰石,因此,磷灰石是稀土元素的主要寄主矿物,而白云石和石英对磷块岩中稀土元素含量的贡献不大。氟磷灰石和胶磷矿中稀土元素的含量高且相对稳定,且其中的稀土元素含量与 Na 和 U+Th 的含量呈现出一定的正相关,表明 REE^{3+} 可能与 Na^+ 或 U、Th 等一起替换了磷灰石中 Ca 的位置。白云石中稀土元素含量也与 Na 的含量呈一定的正相关,表明 REE^{3+} 可能与 Na^+ 共同替换了白云石中的 Ca。磷质颗粒的显微岩矿相和 SEM/EDS 分析表明,磷质颗粒常含有固体沥青,有些磷质颗粒中有机质含量很高。胶磷矿的 FIB-TEM 实验发现,其中也存在富 C、N 的有机质,且透射电镜未显示 Y 在有机质中与微晶氟磷灰石中的差异性,表明有机质中也富含稀土元素,因此,磷块岩中的有机质中也可能是稀土元素的另一重要赋存形式。

5 结论

(1) 磷块岩的矿物组成复杂,主要为氟磷灰石和白云石,另含有少量石英、黄铁矿(有些氧化后成为褐铁矿)、白云母、固体沥青、重晶石,并可见微量的锆石、金红石、铀钙石(可能为其他铀矿物氧化而成)。

(2) 胶磷矿为纳米级的矿物集合体,主要为氟磷灰石和白云石,并含有少量黄铁矿和有机质等,其矿物组成与磷质颗粒的矿物组成相似。胶磷矿中的杂质元素主要来自其中的纳米矿物的贡献,如 Si 可能主要与其中石英和云母类矿物有关,Mg 主要与其中的白云石有关,Fe 主要来自黄铁矿,硫可以来自黄铁矿或重晶石,Ba 主要为重晶石的贡献,而 C 可能

来自白云石和有机质, N 为有机质的贡献。

(3) 磷块岩中的稀土元素主要以类质同象的形式存在于氟磷灰石中, Na^+ 可能与 REE^{3+} 、U、Th 一起或替换了磷灰石中的 Ca^{2+} 。白云石和石英中稀土元素含量低, 对磷块岩的稀土元素含量贡献不大。织金磷矿的磷块岩中普遍发育有固体沥青, 胶磷矿中也发现呈纳米级颗粒存在的有机质, 其中的稀土元素含量与磷灰石没有明显差异, 有机质可能是磷块岩中稀土元素赋存的另一重要形式。

References

- Allaby M. 2008. A Dictionary of Earth Sciences [M]. 3ed. Oxford: Oxford University Press, 1~647.
- Chen Chuan, Liu Wen, Zhang Ye, *et al.* 2014. Geological features and ore-formation of the Dajia ore block of the Xinhua phosphate deposit in Zhijin, Guizhou[J]. Acta Geologica Sichuan, 34(4): 533~537 (in Chinese with English abstract).
- Chen J Y, Yang R D, Wei H R, *et al.* 2013. Rare earth element geochemistry of Cambrian phosphorites from the Yangtze Region [J]. Journal of Rare Earths, 31(1): 101~112.
- Chen Jiyan, Yang Ruidong and Zhang Jie. 2010. Mode of occurrence of rare earth elements in phosphorite in Zhijin county, Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 30(1): 123~129 (in Chinese with English abstract).
- Chen Jiyan, Yang Ruidong and Zhang Jie. 2019. Research on the occurrence status of rare earth element yttrium in the Zhijin rare earth phosphorus deposit in Guizhou based on synchrotron radiation XAFS experimental technology[C]// Proceedings of the 17th Academic Annual Conference of the Chinese Society of Mineral and Rock Geochemistry. Hangzhou: Chinese Society of Mineral and Rock Geochemistry, 250~251 (in Chinese with English abstract).
- Chen Wenxiang, Zheng Song, Yan Chunjie, *et al.* 2022. The occurrence of rare earth elements (REE) in the REE-bearing phosphate ores of the Damachang Block in Zhijin County, Guizhou Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 42(2): 203~212 (in Chinese with English abstract).
- Duan Kaibo, Wang Denghong, Xiong Xianxiao, *et al.* 2014. A review of a preliminary quantitative study and genetic analysis for rare earth elements of ionic adsorption state in phosphate ore deposit in Zhijin, Guizhou Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 33(1): 118~125 (in Chinese with English abstract).
- Emsbo P, McLaughlin P I, Breit G N, *et al.* 2015. Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? [J]. Gondwana Research, 27(2): 776~785.
- Geological Brigade 104, Guizhou Provincial Bureau of Geology and Mineral. 2014. Exploration report on the whole package of phosphorus (rare earth) mines in Zhijin district, Guizhou Province[R]. Duyun: Geological Brigade 104, Guizhou Provincial Bureau of Geology and Mineral (in Chinese with English abstract).
- Hu Ruizhong, Wen Hanjie, Ye Lin, *et al.* 2020. Metallogeny of critical metals in the Southwestern Yangtze Block[J]. Chinese Science Bulletin, 65(33): 3 700~3 714 (in Chinese with English abstract).
- Jarvis I, Burnett W C, Nathan Y, *et al.* 1994. Phosphorite geochemistry: State-of-the-art and environmental concerns[J]. Eclogae Geologicae Helveticae, 87: 643~700.
- Liang Yongzhong, Su Yuyun, Su Xiuzhu, *et al.* 2018. Modes of occurrence of rare earth elements in Kunyang phosphorite deposit, Yunnan Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 37(6): 959~966 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shirong, Hu Ruizhang, Zhou Guofu, *et al.* 2008. Study on the mineral composition of the clastic phosphate in Zhijin phosphate deposits, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 28(3): 244~250 (in Chinese with English abstract).
- Mao Tie, Yang Ruidong, Gao Junbo, *et al.* 2015. Study of sedimentary feature of Cambrian phosphorite and ore-controlling feature of old karst surface of the Dengying formation in Zhijin, Guizhou[J]. Acta Geologica Sinica, 89(12): 2 374~2 388 (in Chinese with English abstract).
- Mathews A and Nathan Y. 1977. The decarbonation of carbonate fluorapatite (francolite)[J]. American Mineralogist, 62: 565~573.
- McClellan G H. 1980. Mineralogy of carbonate fluorapatites[J]. Journal of the Geological Society, 137(6): 675~681.
- McClellan G H and van Kauwenbergh S J. 1991. Mineralogy of sedimentary apatites: Phosphorite Research and Development[J]. Journal of the Geological Society, 148(5): 809~812.
- McLennan S M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks; Influence of provenance and sedimentary processes[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 21(1): 169~200.
- Nie Pandeng. 2018. Research on the Occurrence State and Behavior During Acid/Pyrolysis Process of Rare Earth Element (REE) in Guizhou Zhijin REE-rich Phosphate Deposit[D]. Guiyang: Guizhou University (in Chinese with English abstract).
- Xie Jun. 2020. Research on the Isomorphism Mechanism of Rare Earths in Zhijin Phosphorite in Guizhou[D]. Guiyang: Guizhou University

(in Chinese with English abstract).

- Xie Y L, Verplanck P L, Hou Z, *et al.* 2019. Rare earth element deposits in China: A review and new understandings[J]. Society of Economic Geologists Special Publications, 22: 509~552.
- Xing Jieqi, Zhang Zeyang, Xian Haiyang, *et al.* 2022. Enrichment mechanism, occurrence state and availability of REEs in the Zhijin phosphorite deposit, Guizhou, China[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 41(3): 505~516 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, *et al.* 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 33(2): 106~111 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jie, Sun Chuanmin and Gong Meiling. 2007. Geochemical characteristics and occurrence states of the REE elements of the phosphorite in Xinhua, Zhijin, Guizhou[J]. Chinese Rare Earths, 28(1): 78~82 (in Chinese with English abstract).
- Zhao G C, Wilde S A, Cawood P A, *et al.* 2001. Archean blocks and their boundaries in the North China Craton: Lithological, geochemical, structural and *P-T* path constraints and tectonic evolution[J]. Precambrian Research, 107(1~2): 45~73.
- 陈川, 刘文, 张焱, 等. 2014. 贵州织金县新华磷矿大夏矿段矿床特征及成矿[J]. 四川地质学报, 34(4): 533~537.
- 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 2010. 贵州织金含稀土磷矿床稀土元素赋存状态研究[J]. 矿物学报, 30(1): 123~129.
- 陈吉艳, 杨瑞东, 张杰. 2019. 基于同步辐射 XAFS 实验技术对贵州织金含稀土磷矿床稀土元素钇的赋存状态研究[C]// 中国矿物岩石地球化学学会第 17 届学术年会论文集. 杭州: 中国矿物岩石地球化学学会, 250~251.
- 陈文祥, 郑松, 严春杰, 等. 2022. 贵州省织金县打麻厂矿区含稀土磷矿中稀土元素赋存规律[J]. 矿物学报, 42(2): 203~212.
- 段凯波, 王登红, 熊先孝, 等. 2014. 贵州织金磷矿床中离子吸附型稀土的存在及初步定量[J]. 岩矿测试, 33(1): 118~125.
- 贵州省地质矿产勘查开发局 104 地质大队. 2015. 贵州省织金地区磷(稀土)矿整装勘查报告[R]. 都匀: 贵州省地质矿产勘查开发局一〇四地质大队.
- 胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 等. 2020. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用[J]. 科学通报, 65(33): 3700~3714.
- 梁永忠, 苏好芸, 苏秀珠, 等. 2018. 昆阳磷矿中稀土元素赋存状态研究[J]. 岩石矿物学杂志, 37(6): 959~966.
- 刘世荣, 胡瑞忠, 周国富, 等. 2008. 织金新华磷矿碎屑磷灰石的矿物成分研究[J]. 矿物学报, 28(3): 244~250.
- 毛铁, 杨瑞东, 高军波, 等. 2015. 贵州织金寒武系磷矿沉积特征及灯影组古喀斯特面控矿特征研究[J]. 地质学报, 89(12): 2374~2388.
- 聂登攀. 2018. 贵州织金富稀土磷矿稀土赋存状态及在酸/热解过程中行为研究[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 谢俊. 2020. 贵州织金磷块岩中稀土类质同象机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学.
- 邢介奇, 张泽阳, 鲜海洋, 等. 2022. 贵州织金磷矿稀土富集机制、赋存状态及可利用性[J]. 矿物岩石地球化学通报, 41(3): 505~516.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 33(2): 106~111.
- 张杰, 孙传敏, 龚美菱. 2007. 贵州织金含稀土生物屑磷块岩稀土元素赋存状态研究[J]. 稀土, 28(1): 78~82.

附中文参考文献